

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## 甲第6号証

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-96958-

(43)公開日 平成8年(1996)4月12日

(51)Int.C1.

識別記号

F I

H05B 33/14

C09K 11/00

11/08

11/62

G09F 9/30

F 9280-4H

A 9280-4H

CPC 9280-4H

365 C 7426-5H

審査請求 未請求 請求項の数11 FD (全7頁)

(21)出願番号

特願平6-254393

(71)出願人 000004260

日本電装株式会社

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(22)出願日 平成6年(1994)9月22日

(72)発明者 杉浦 和彦

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電  
装株式会社内

(72)発明者 片山 雅之

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電  
装株式会社内

(72)発明者 伊藤 信衛

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電  
装株式会社内

(74)代理人 弁理士 藤谷 修

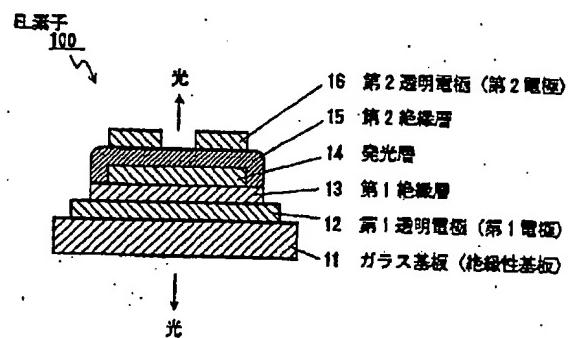
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】エレクトロルミネッセンス素子とその製造方法

## (57)【要約】

【目的】EL素子の発光輝度を向上させること。

【構成】絶縁性基板であるガラス基板11上に、光学的に透明な酸化亜鉛(ZnO)から成る第一透明電極(第一電極)12、五酸化タンタル(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)から成る第一絶縁層13、4硫化2ガリウムカルシウム(CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)を母体材料とセリウム(Ce)を発光中心とし母体材料を構成するII族元素であるカルシウム(Ca)と異なるイオン半径を持つIII族元素としてマグネシウム(Mg)が添加された発光層14、五酸化タンタル(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)から成る第二絶縁層15、光学的に透明な酸化亜鉛(ZnO)から成る第二透明電極(第二電極)16が順次積層されることによりEL素子100が構成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも光取り出し側の材料を光学的に透明なものにして順次積層したエレクトロルミネッセンス素子であって、

II-III-VI族化合物を母体材料とし発光中心元素を添加した発光層中に、前記母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素が添加されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】前記母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素の添加量が、前記母体材料を構成しているII族元素に対して0.01at%以上5at%以下であることを特徴とする請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】前記発光層中の発光中心元素の添加量と前記母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素の添加量との比、すなわち、(前記発光層中の発光中心元素の添加量)／(前記発光層に添加するイオン半径の異なるII族元素の添加量)の値が0.01以上40以下であることを特徴とする請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】前記II-III-VI族化合物がアルカリ土類チオガレート、例えば、4硫化2ガリウムカルシウム( $\text{CaGa}_2\text{S}_4$ )、4硫化2ガリウムストロンチウム( $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ )、4硫化2ガリウムバリウム( $\text{BaGa}_2\text{S}_4$ )であることを特徴とする請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】前記母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素が、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)のうち、母体材料の構成元素ではない1種類もしくは2種類以上であることを特徴とする請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】前記発光層が発光中心元素を添加した4硫化2ガリウムカルシウム( $\text{CaGa}_2\text{S}_4$ )であり、

母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素が、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)のうち、1種類もしくは2種類以上であることを特徴とする請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】前記発光層が発光中心元素を添加した4硫化2ガリウムストロンチウム( $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ )であり、

母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素が、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)のうち、1種類もしくは2種類以上であることを特徴とする請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】前記発光中心元素がセリウム(Ce)またはユーロピウム(Eu)であることを特徴とする請求項1か

## ら請求項7に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】少なくとも光取り出し側の材料を光学的に透明なものにして順次積層したエレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、

発光中心元素及び母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素を母体材料粉末に添加し、熱処理を施した後に、前記粉末もしくは前記粉末を焼成した焼成体を用いてスパッタ法または蒸着法で発光層を形成することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項10】少なくとも光取り出し側の材料を光学的に透明なものにして順次積層したエレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、

発光中心元素及び母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素を、母体材料もしくは母体材料の構成元素とは別の供給源から供給して発光層を形成することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項11】前記発光層を形成する方法が多元スパッタ法、多元蒸着法、有機金属気相成長法、原子層エピタキシャル成長法であることを特徴とする請求項10に記載のエレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば計器類の自発光型のセグメント表示やマトリックス表示、或いは各種情報端末機器のディスプレイなどに使用されるエレクトロルミネッセンス(Electroluminescence)素子(以下EL素子と記す)の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、EL素子は、硫化亜鉛( $\text{ZnS}$ )等のII-VI族化合物に発光中心元素を添加した発光層に電界を印加したときに発光する現象を利用したもので、自発光型の平面ディスプレイを構成するものとして注目されている。図3は、従来のEL素子10の断面構造を示したものである。EL素子10は、絶縁性基板であるガラス基板1上に、光学的に透明なITO(Indium Tin Oxide)膜等から成る第一透明電極(第一電極)2、五酸化タンタル( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )等から成る第一絶縁層3、発光層4、五酸化タンタル( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )等から成る第二絶縁層5及び光学的に透明なITO膜等から成る第二透明電極(第二電極)6を順次積層して形成されている。

【0003】ITO膜は、酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )に錫(Sn)をドープした透明導電性膜で、従来より透明電極として広く使用されている。発光層4は、硫化亜鉛( $\text{ZnS}$ )を母体材料とし、発光中心としてマンガン(Mn)、テルビウム(Tb)、サマリウム(Sm)を添加したものや、硫化ストロンチウム( $\text{SrS}$ )を母体材料とし発光中心としてセリウム(Ce)を添加したものが使用される。

【0004】EL素子10の発光色は、母体材料と発光中心として添加される元素の組み合わせで決まり、硫化亜鉛(ZnS)を母体材料とし、発光中心としてマンガン(Mn)を添加した場合には黄橙色、テルビウム(Tb)を添加した場合には緑色、サマリウム(Sm)を添加した場合には赤色、硫化ストロンチウム(SrS)を母体材料とし発光中心としてセリウム(Ce)を添加した場合には青緑色、4硫化2ガリウムカルシウム(CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)、4硫化2ガリウムストロンチウム(SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)、4硫化2ガリウムバリウム(BaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)にセリウム(Ce)を添加した場合には青色が得られる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、4硫化2ガリウムカルシウム(CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)、4硫化2ガリウムストロンチウム(SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)を用いた青色EL素子は、例えば特開平5-65478号によれば、発光層中のセリウム(Ce)濃度及び硫化ガリウム(Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)の添加量による発光輝度の向上効果について記載されているが、これらの効果は非常に小さいという問題がある。EL素子は、発光層の両端にある電極に交流電圧を印加したときに、発光層中または発光層と絶縁層の界面から電子が注入され、その電子が加速された後に発光中心と衝突することによって発光する。そのためEL素子の発光輝度を向上させるためには、より多くの電子を加速し、発光中心を励起する必要がある。

【0006】従って、本発明の目的は、4硫化2ガリウムカルシウム(CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)、4硫化2ガリウムストロンチウム(SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)、4硫化2ガリウムバリウム(BaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)等のII-III-VI族化合物を母体材料にしたEL素子の発光層中に添加しやすい発光層の母体材料構成元素と同族の元素を添加することによって、発光層中の電子濃度を増大させ、EL素子の発光輝度の向上を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため本発明の構成は、少なくとも光取り出し側の材料を光学的に透明なものにして順次積層したEL素子であつて、II-III-VI族化合物を母体材料とし発光中心元素を添加した発光層中に、母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素を添加することを特徴とする。

【0008】また、第二の発明の構成は、母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素の添加量が、母体材料を構成しているII族元素に対して0.01at%以上5at%以下であることを特徴とする。

【0009】第三の発明の構成は、発光層中の発光中心元素の添加量と母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素の添加量との比、すなわち、(発光層中の発光中心元素の添加量) /

(発光層に添加するイオン半径の異なるII族元素の添加量)の値が0.01以上40以下であることを特徴とする。

【0010】第四の発明の構成は、II-III-VI族化合物がアルカリ土類チオガレート、例えば、4硫化2ガリウムカルシウム(CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)、4硫化2ガリウムストロンチウム(SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)、4硫化2ガリウムバリウム(BaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)であることを特徴とすることである。

【0011】第五の発明の構成は、母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素が、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)のうち、母体材料の構成元素ではない1種類もしくは2種類以上であることを特徴とする。

【0012】第六の発明の構成は、発光層が発光中心元素を添加した4硫化2ガリウムカルシウム(CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)であり、母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素が、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)のうち、1種類もしくは2種類以上であることを特徴とする。

【0013】第七の発明の構成は、発光層が発光中心元素を添加した4硫化2ガリウムストロンチウム(SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)であり、母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素が、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)のうち、1種類もしくは2種類以上であることを特徴とする。

【0014】第八の発明の構成は、発光中心元素がセリウム(Ce)またはヨーロピウム(Eu)であることを特徴とする。

【0015】第九の発明の構成は、少なくとも光取り出し側の材料を光学的に透明なものにして順次積層したEL素子の製造方法であつて、発光中心元素及び母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素を母体材料粉末に添加し、熱処理を施した後に、その粉末もしくはその粉末を焼成した焼成体を用いてスパッタ法または蒸着法で発光層を形成することを特徴とする。

【0016】第十の発明の構成は、発光中心元素及び母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素を、母体材料もしくは母体材料の構成元素とは別の供給源から供給して発光層を形成することを特徴とする。

【0017】第十一の発明の構成は、発光層を形成する方法が多元スパッタ法、多元蒸着法、有機金属気相成長法、原子層エピタキシャル成長法であることを特徴とする。

## 【0018】

【作用】EL素子の発光層中に母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元

素を添加することによって、母体材料のバンドギャップ中に等電子トラップを形成する。

## 【0019】

【発明の効果】EL素子の発光層に電界をかけると等電子トラップから伝導帯に電子が放出されるため、発光層中の電子濃度が著しく高くなり、加速された電子による発光中心の励起効率が向上するため、EL素子の発光輝度、発光効率を大幅に向上させることができる。

## 【0020】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。図1は、本発明に係わるEL素子100の断面構造を示したものである。尚、図1のEL素子100では矢印方向に光を取り出している。EL素子100では、絶縁性基板であるガラス基板11上に順次、以下に示す薄膜が形成され、構成されている。尚、各層の膜厚は、その中央部分を基準としている。

【0021】ガラス基板11上に、第一透明電極（第一電極）12として光学的に透明な酸化亜鉛（ZnO）、第一絶縁層13として五酸化タンタル（Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）を順次積層し、その上に発光層14としてセリウム（Ce）を発光中心として添加した4硫化2ガリウムカルシウム（CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>）をスパッタ法で成膜する。その後、第二絶縁層15として五酸化タンタル（Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）、第二透明電極（第二電極）16として光学的に透明な酸化亜鉛（ZnO）を積層してEL素子100を構成する。

10

20

20

【0022】次に、EL素子100の製造方法について説明する。まず、ガラス基板11上に第一透明電極12を成膜する。蒸着材料としては、酸化亜鉛（ZnO）粉末に酸化ガリウム（Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を加えて混合し、ペレット状に成形したものを用い、成膜装置としてはイオンプレーティング装置内を真空に排気した後、アルゴン（Ar）ガスを導入して圧力を一定に保ち、成膜速度が6～18nm/minの範囲となるようなビーム電力及び高周波電力を調整し、成膜する。

【0023】次に、上記第一透明電極12上に、五酸化タンタル（Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）等から成る第一絶縁層13をスパッタ法により形成する。具体的には、ガラス基板11の温度を一定に保持し、スパッタ装置内にアルゴン（Ar）と酸素（O<sub>2</sub>）の混合ガスを導入し、1kWの高周波電力で成膜を行う。上記第一絶縁層13上に、4硫化2ガリウムカルシウム（CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>）を母体材料とし、発光中心としてセリウム（Ce）、母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素としてマグネシウム（Mg）を添加した4硫化2ガリウムカルシウム：セリウム（CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce）発光層14をスパッタ法により形成する。ここで、II族元素のイオン半径を表1に示す。単位はÅである。

## 【0024】

## 【表1】

Be	Mg	Ca	Sr
0.32	0.65	0.99	1.13
Ba	Zn	Cd	Hg
1.35	0.74	0.97	1.10

【0025】具体的には、ガラス基板11の基板温度を室温に保持し、スパッタ装置内にアルゴン（Ar）に20%の割合で硫化水素（H<sub>2</sub>S）を混合した混合ガスを導入し、100Wの高周波電力で成膜する。

【0026】このとき、4硫化2ガリウムカルシウム（CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>）粉末にフッ化セリウム（CeF<sub>3</sub>）、硫化マグネシウム（MgS）を添加し、硫化水素（H<sub>2</sub>S）雰囲気中で900°C、3.5時間の熱処理を施した粉末をターゲットとして用いた。熱処理を施した粉末を用いることによって、発光中心元素及び母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素が母体材料である4硫化2ガリウムカルシウム（CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>）中のカルシウム（Ca）と置換し、効率よく添加することができる。また、スパッタ法では、スパッタ率の違いから、ターゲット中にセリウム（Ce）及びマグネシウム（Mg）を所定量添加しても、薄膜形成後の膜中に同様

の比率で添加できるとは限らないため、ターゲット添加量を制御して膜中濃度を調整する。

【0027】その後、4硫化2ガリウムカルシウム：セリウム（CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce）発光層14を650°C、30分の熱処理を行い、結晶化させる。4硫化2ガリウムカルシウム：セリウム（CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce）発光層14は、室温で成膜した直後は、非晶質状態である。熱処理後、発光層14中のセリウム（Ce）及びマグネシウム（Mg）の濃度を電子プローブX線マイクロアナライザー（EPMA）で分析した結果、セリウム（Ce）が0.26at%、マグネシウム（Mg）が0.26at%であった。よって、このときの発光中心元素と母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素の添加量との比は1:0である。

【0028】上記発光層14上に、五酸化タンタル（Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）から成る第二絶縁層15を上述の第一絶縁層13

50

と同様の方法で形成し、酸化亜鉛 (ZnO) 膜から成る第二透明電極 12 と同様の方法により、第二絶縁層 15 上に形成する。各層の膜厚は、第一透明電極 12、第二透明電極 16 が 300 nm、第一絶縁層 13、第二絶縁層 15 が 400 nm、発光層 14 が 1000 nm である。

【0029】図 2 は、発光層 14 中にマグネシウム (Mg) を添加した EL 素子 100 の発光輝度-電圧特性である。このときの EL 素子 100 の駆動条件は、1 kHz、40 μs のパルス波駆動である。図中の比較品とは、発光層 14 中のセリウム (Ce) 濃度は同じにして、発光層 14 中にマグネシウム (Mg) を添加していない素子のことである。図 2 の結果より、本発明を用い、発光層 14 の母体材料を構成している II 族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つ II 族元素を発光層 14 中に添加することによって、EL 素子 100 の発光輝度、発光効率が大幅に向上了。

【0030】発光層 14 中の発光中心元素の添加量は、少なすぎると発光輝度が低下し、多すぎると濃度消光によって発光輝度、発光効率が低下するため、0.01 at% ~ 10 at% が好ましい。より好ましくは、発光輝度、発光効率が特に優れている 0.05 at% ~ 5 at% がよい。発光層 14 中の母体材料を構成している II 族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つ II 族元素の添加量についても、少なすぎると本発明の効果は得られず、多すぎると発光層 14 の結晶性の低下が生じるため、0.01 at% ~ 10 at% が好ましい。より好ましくは、発光輝度、発光効率が特に大きい 0.05 at% ~ 5 at% がよい。

【0031】よって、特に本発明の効果を顕著に得られる発光層 14 中の発光中心元素の添加量と母体材料を構成している II 族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つ II 族元素の発光層 14 中への添加量との比、すなわち、(発光層 14 中の発光中心元素の添加量) / (発光層 14 に添加するイオン半径の異なる II 族元素の添加量) の値は 0.01 以上 10 以下であるが、より好ましくは 0.01 以上 4 以下である。本実施例では、発光層 14 中のセリウム (Ce) 及びマグネシウム (Mg) の添加量をターゲットへの添加量で調整したが、セリウム (Ce) 及びマグネシウム (Mg) を別のターゲットから供給する多元スパッタ法を用いてもよい。

【0032】次に、第二実施例について説明する。第二実施例では、発光中心としてセリウム (Ce) を添加した 4 硫化 2 ガリウムストロンチウム (SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) 発光層 14 を蒸着法にて形成する。その他は、第一実施例と同様の方法で第一透明電極 12、第一絶縁層 13、第二絶縁層 15、第二透明電極 16 を形成する。このとき、4 硫化 2 ガリウムストロンチウム (SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) 粉末にフッ化セリウム (CeF<sub>3</sub>)、硫化カルシウム (CaS)、硫化バリウム (BaS) を添加し、硫化水素 (H<sub>2</sub>S) 雰囲気中で 900°C、3.5 時間の熱処理を施した粉末をペレット

状に焼成したもの用いて、電子ビーム蒸着法で発光層 14 を形成する。

【0033】蒸着法の場合においても同様に、セリウム (Ce)、カルシウム (Ca)、バリウム (Ba) を添加し、熱処理を施した粉末もしくはその粉末を焼成して作成するペレット状の焼成体蒸発源を用いることによって、効率よく発光層 14 中にセリウム (Ce)、カルシウム (Ca)、バリウム (Ba) を添加することができる。また、蒸着法の場合でも粉末もしくはペレット中のセリウム (Ce)、カルシウム (Ca)、バリウム (Ba) の添加量を制御して発光層 14 中の添加量を制御する。

【0034】その後、4 硫化 2 ガリウムストロンチウム：セリウム (SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce) 発光層 14 を 650°C、30 分の熱処理を行い、結晶化させる。4 硫化 2 ガリウムストロンチウム：セリウム (SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce) 発光層 14 は、成膜直後は非晶質状態である。熱処理後の発光層 14 中のセリウム (Ce)、カルシウム (Ca)、バリウム (Ba) の添加量を電子プローブ X 線マイクロアナライザ (EPMA) で分析した結果、セリウム (Ce) が 0.15 at%、カルシウム (Ca) が 0.10 at%、バリウム (Ba) が 0.10 at% であった。よって、このときの発光中心元素と添加された母体材料を構成している II 族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つ II 族元素との比、すなわち、(セリウム (Ce)) / (カルシウム (Ca) + バリウム (Ba)) の値は 0.75 である。

【0035】このように本発明を用いて成膜した 4 硫化 2 ガリウムストロンチウム：セリウム (SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce) EL 素子は、バリウム (Ba) を添加していない素子に比べて、1 kHz、40 μs、パルス波駆動の駆動条件で発光輝度が 3 倍に向上了。本実施例では、蒸着ペレットに発光中心元素及び母体材料を構成している II 族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つ II 族元素を添加したが、これらを別の供給源から供給する多元蒸着法を用いてもよい。

【0036】第三実施例について説明する。第三実施例では、発光層 14 の成膜方法として有機金属気相成長法 (MOCVD 法) を用い、その他は第一実施例と同様の方法で第一透明電極 12、第一絶縁層 13、第二絶縁層 15、第二透明電極 16 を形成する。また、母体材料を構成している II 族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つ II 族元素として、バリウム (Ba) を添加する。

【0037】具体的には、上記第一透明電極 12 及び第一絶縁層 13 を形成したガラス基板 11 を回転数制御可能なサセプタに取り付けて 5 rpm で回転させ、500°C の一定温度に保持し、成膜室内を減圧雰囲気になるように圧力調節器にてコントロールする。

【0038】その後、カルシウム (Ca) 原料ガスとしてアルゴン (Ar) キャリアガスを用いたビスピジバロイルメタン化カルシウム (Ca (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>) を、硫黄 (S) 原料ガスとして硫化水素 (H<sub>2</sub>S) を反応炉内に同時

に導入する。この硫黄 (S) 原料ガスには、アルゴン (Ar) キャリアガスを用いたジエチル硫黄 ( $S(C_2H_6)$ ) を用いてもよい。また、発光中心原料には、トリジビパロイルメタン化セリウム ( $Ce(C_6H_{10}O_4)_2$ ) 、バリウム (Ba) の原料にはビスジビパロイルメタン化バリウム ( $Ba(C_6H_{10}O_4)_2$ ) を使用し、これをアルゴン (Ar) キャリアガスを用いて反応炉内に導入し、セリウム (Ce) 及びバリウム (Ba) を添加した4硫化2ガリウムカルシウム ( $CaGa_2S_4$ ) 発光層14を形成する。

【0039】発光層14の成膜後、発光層14中のセリウム (Ce) 及びバリウム (Ba) の濃度を電子プローブX線マイクロアナライザー (EPMA) で分析した結果、セリウム (Ce) が0.25at%、バリウム (Ba) が0.15at%であった。よって、このときの発光中心元素と添加された母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素との比は1.7である。このように本発明を用いて成膜した4硫化2ガリウムカルシウム ( $CaGa_2S_4$ ) EL素子100は、バリウム (Ba) を添加しない素子に比べて1kHz、 $40\mu s$ 、パルス波駆動の駆動条件で発光輝度が2.5倍に向上了した。

【0040】第四実施例について説明する。第四実施例では、発光層14の成膜方法として原子層エピタキシャル成長法 (ALD法) を用いて、4硫化2ガリウムカルシウム ( $CaGa_2S_4$ ) を母体材料とし、発光中心としてセリウム (Ce) を添加した4硫化2ガリウムカルシウム：セリウム ( $CaGa_2S_4:Ce$ ) 発光層14を形成する。このとき、母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素としてストロンチウム (Sr) とバリウム (Ba) を添加する。その他は、第一実施例と同様の方法で第一透明電極12、第一絶縁層13、第二絶縁層15、第二透明電極16を形成する。

【0041】具体的には、第一透明電極12及び第一絶縁層13を形成したガラス基板11を回転数制御可能なサセプタに取り付けて5rpmで回転させ、500°Cの一定温度に保持し、成膜室内を5Torrの減圧雰囲気になるように圧力調節器にて排気量をコントロールする。その後、ストロンチウム (Sr) 原料ガスとして、アルゴン (Ar) キャリアガスを用いたビスジビパロイルメタン化カルシウム ( $Ca(C_6H_{10}O_4)_2$ ) を、硫黄 (S) 原料

10

ガスとして硫化水素 ( $H_2S$ ) を反応炉内に一層づつ成長させるために交互に導入する。

【0042】また、発光中心原料には、トリジビパロイルメタン化セリウム ( $Ce(C_6H_{10}O_4)_2$ ) 、ストロンチウム (Sr) の原料にはビスジビパロイルメタン化ストロンチウム ( $Sr(C_6H_{10}O_4)_2$ ) 、バリウム (Ba) の原料にはビスジビパロイルメタン化バリウム ( $Ba(C_6H_{10}O_4)_2$ ) を使用し、これをアルゴン (Ar) キャリアガスを用いてカルシウム (Ca) と同じタイミングで反応炉内に導入し、セリウム (Ce) 、ストロンチウム (Sr) 及びバリウム (Ba) を添加した4硫化2ガリウムカルシウム：セリウム ( $CaGa_2S_4:Ce$ ) 発光層14を形成する。

【0043】発光層14の成膜後、発光層14中のセリウム (Ce) 、ストロンチウム (Sr) 及びバリウム (Ba) の濃度を電子プローブX線マイクロアナライザー (EPMA) で分析した結果、セリウム (Ce) が0.20at%、ストロンチウム (Sr) が0.10at%、バリウム (Ba) が0.10at%であった。よって、このときの発光中心元素と母体材料を構成しているII族元素のイオン半径と異なるイオン半径を持つII族元素の添加量との比は1.0である。このように本発明を用いて成膜した4硫化2ガリウムカルシウム：セリウム ( $CaGa_2S_4:Ce$ ) EL素子100は、ストロンチウム (Sr) 、バリウム (Ba) を添加しない素子に比べて1kHz、 $40\mu s$ 、パルス波駆動の駆動条件で発光輝度が3倍に向上了した。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わるEL素子の断面構造を示す模式図。

【図2】本発明の第一実施例に係わる発光層にマグネシウムを添加した場合のEL素子の電圧と発光輝度との関係を示した測定図。

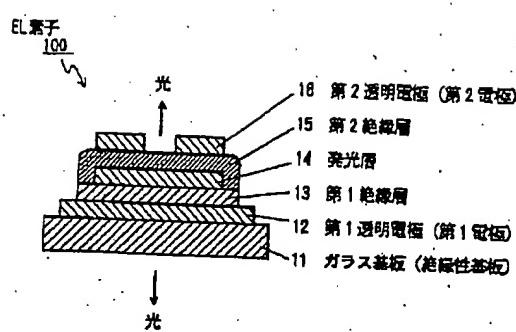
【図3】従来のEL素子の断面構造を示す模式図。

#### 【符号の説明】

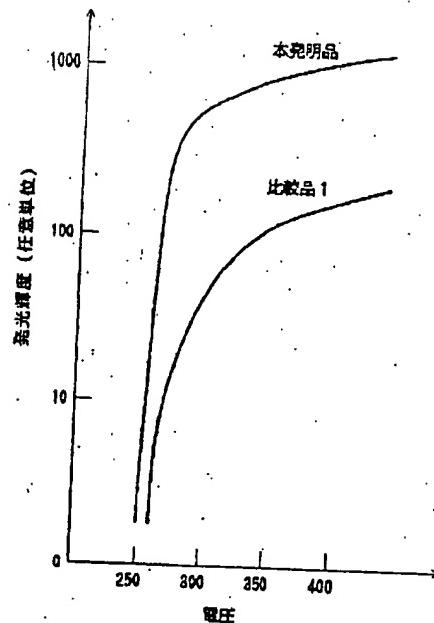
- |        |              |
|--------|--------------|
| 1、11   | ガラス基板（絶縁性基板） |
| 2、12   | 第一透明電極（第一電極） |
| 3、13   | 第一絶縁層        |
| 4、14   | 発光層          |
| 5、15   | 第二絶縁層        |
| 6、16   | 第二透明電極（第二電極） |
| 10、100 | EL素子         |

40

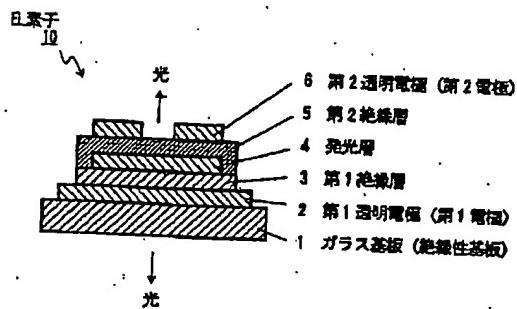
【図 1】



【図 2】



【図 3】




---

フロントページの続き

(72)発明者 服部 正

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電  
菱株式会社内